

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号  
特許第7337304号  
(P7337304)

(45)発行日 令和5年9月1日(2023.9.1)

(24)登録日 令和5年8月24日(2023.8.24)

(51)国際特許分類 F I  
C 0 1 B 21/068(2006.01) C 0 1 B 21/068 D

請求項の数 5 (全14頁)

(21)出願番号	特願2023-521359(P2023-521359)	(73)特許権者	000003182 株式会社トクヤマ
(86)(22)出願日	令和4年12月16日(2022.12.16)		山口県周南市御影町1番1号
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/046411	(74)代理人	100207756 弁理士 田口 昌浩
審査請求日	令和5年4月6日(2023.4.6)	(74)代理人	100165021 弁理士 千々松 宏
(31)優先権主張番号	特願2021-207697(P2021-207697)	(72)発明者	河合 秀昭 山口県周南市御影町1番1号 株式会社 トクヤマ内
(32)優先日	令和3年12月22日(2021.12.22)	(72)発明者	石本 竜二 山口県周南市御影町1番1号 株式会社 トクヤマ内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審査官	玉井 一輝
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化ケイ素粉末

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

化率が80%以上であり、全酸素量が1.55~1.0質量%であり、結晶歪が $1.0 \times 10^{-3}$ 以上であることを特徴とする窒化ケイ素粉末。

【請求項2】

レーザー回折散乱法により測定して得られた粒度分布を示す体積基準の累積曲線における50%値(D50)が0.5~3μm、上記累積曲線における90%値(D90)が5μm以下である請求項1記載の窒化ケイ素粉末。

【請求項3】

BET1点法により測定される比表面積が7~20m<sup>2</sup>/gである請求項1又は2記載の窒化ケイ素粉末。

【請求項4】

鉄、及びアルミニウムの含有量がそれぞれ500ppm以下、上記金属を含んだ不純物金属の総含有量が1000ppm以下である請求項1又は2に記載の窒化ケイ素粉末。

【請求項5】

請求項1又は2に記載された窒化ケイ素粉末の成形体を窒素雰囲気下で焼成することを特徴とする窒化ケイ素焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な窒化ケイ素粉末に関する。詳しくは、焼結性が改良された 型窒化ケイ素粉末を提供するものである。

【背景技術】

【0002】

窒化ケイ素粉末に各種の焼結助剤を添加し、高温で焼結させた窒化ケイ素焼結体は、各種セラミックス焼結体の中でも、軽量で且つ常温から高温までの機械的強度が強く、耐薬品性、電気絶縁性に優れる、等の特徴があり、ボールベアリング等の耐摩耗用部材、高温構造用部材として用いられている。また助剤の種類や焼結条件を工夫することにより、熱伝導性も高めることが可能であるため、薄くて強度の高い放熱用基板材料としても使用されるようになってきた。

10

【0003】

窒化ケイ素粉末の結晶形態としては、 型と 型とが存在することが知られている。そのうち、 型窒化ケイ素粉末は、焼結過程で 型として再析出することで、緻密で熱伝導率の高い焼結体を得ることができるため、現在広く使用されている（非特許文献1参照）。

【0004】

一方、燃焼合成法などで得られる 型窒化ケイ素粉末は、 型窒化ケイ素粉末に比べて焼結性が悪いとされており、焼結体を製造する技術として、例えば、平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$  の 型窒化ケイ素粉末と、酸化イッテルビウム及び窒化ケイ素マグネシウム粉末からなる焼結助剤とを含むグリーンシート（被焼成体）を、 $10$  気圧の加圧窒素中、 $1900$  で  $2 \sim 24$  時間焼結を行い、窒化ケイ素焼結体を得る方法が提案されている（特許文献1参照）。

20

【0005】

上記のように、 型窒化ケイ素粉末を使用して焼結体を製造する場合は、高温、高圧を必要としていた。

【0006】

上記問題に対して、窒化ケイ素粉末の粒度分布を調整することにより焼結性を向上させることも提案されている（特許文献2参照）が、工業的な実施において更なる焼結性の改良が望まれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0007】

【文献】特開  $2002 - 128569$  号公報

WO  $2021 / 107021$  号公報

【非特許文献】

【0008】

【文献】日本船用機関学会誌、 $1993$  年  $9$  月、第  $28$  巻、第  $9$  号、 $p548 - 556$

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の目的は、低温においても焼結性が高い窒化ケイ素粉末を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、粉末を構成する 型窒化ケイ素の結晶歪を制御することにより、前記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明によれば、 化率が  $80\%$  以上であり、結晶歪が  $1.0 \times 10^{-3}$  以上であることを特徴とする窒化ケイ素粉末が提供される。

【発明の効果】

50

## 【0012】

本発明の窒化ケイ素粉末によれば、焼成温度が1800 程度の低温においても良好な焼結性を発揮するため、窒化ケイ素の分解を防止するための加圧を殆ど行うことなく、緻密で、熱伝導性及び強度の高い焼結体を得ることが可能となる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

本発明の窒化ケイ素粉末は、 化率が80%以上、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上である。

## 【0014】

なお、窒化ケイ素粉末の 化率とは、窒化ケイ素粉末における 相と 相の合計に対する 相のピーク強度割合  $[100 \times (\text{相のピーク強度}) / (\text{相のピーク強度} + \text{相のピーク強度})]$  を意味し、CuK 線を用いた粉末X線回折(XRD)測定により求められる。より詳細には、C. P. Gazzara and D. R. Messier: Ceram. Bull., 56(1977), 777-780に記載された方法により、窒化ケイ素粉末の 相と 相の重量割合を算出することで求められる。

10

## 【0015】

本発明の窒化ケイ素粉末は、結晶歪みが  $1.0 \times 10^{-3}$  以上に調整されたものであることが重要である。即ち、本発明者らの研究により、結晶歪が窒化ケイ素粉末の焼結性に影響を与えること、また、かかる結晶歪を特定値以上に調整することにより、焼結性の改良効果が顕著に表れることが判明した。

20

前記窒化ケイ素粉末の結晶歪は、焼結性の改良効果を高める観点から、好ましくは  $2.0 \times 10^{-3}$  以上であり、より好ましくは  $3.0 \times 10^{-3}$  以上であり、さらに好ましくは  $5.0 \times 10^{-3}$  以上である。また、結晶歪の上限値は特に限定されるものではないが、窒化ケイ素粉末の結晶歪は好ましくは  $5.0 \times 10^{-2}$  以下、より好ましくは  $3.0 \times 10^{-2}$  以下である。

## 【0016】

前記窒化ケイ素粉末の結晶歪は、CuK 線を用いた粉末X線回折(XRD)により以下の手順で算定した値である。

## 【0017】

即ち、2θ が  $15 \sim 80^\circ$  の範囲を  $0.02^\circ$  のステップでX線検出器を走査して得られたX線回折パターンより、 相の(101)、(110)、(200)、(201)および(210)面の各々の積分幅を算出し、前記積分幅を下記の式2のWilliamson-Hall式に代入し、下記の式2における「 $2 \sin^2 \theta / \lambda$ 」をX軸、「 $\cos^2 \theta$ 」をY軸としてプロットし、最小二乗法により得られた直線の傾きより結晶歪み( $\epsilon$ )を算定する。

30

## 【0018】

$$\cos^2 \theta / \lambda = \epsilon \times (2 \sin^2 \theta / \lambda) + (1 / D_c) \quad (2)$$
( : 積分幅 (rad)、 : プラッグ角度 (rad)、 : 結晶歪み、 : X線波長、  
Dc : 結晶径 (nm) )

本発明の窒化ケイ素粉末において、他の特性は特に制限されるものではなく、焼結に使用される公知の窒化ケイ素粉末の特性を有することができる。

40

## 【0019】

例えば、窒化ケイ素粉末の平均粒径D50は、 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.7 \sim 1.7 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。このような平均粒径の窒化ケイ素粉末を用いると、焼結が一層進行し易くなる。平均粒径D50は、レーザー回折散乱法により測定して得られた粒度分布を示す体積基準の累積曲線における50%値である。また、上記窒化ケイ素粉末において、粒度分布を示す体積基準の累積曲線における90%値であるD90は、 $5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

## 【0020】

このような粒度分布を有する窒化ケイ素粉末を用いると、前記結晶歪を調整することに

50

よる効果と相俟って、緻密で、熱伝導性及び強度の高い窒化ケイ素焼結体を一層得易くなる。

【0021】

また、窒化ケイ素粉末の比表面積は $7 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。窒化ケイ素粉末の比表面積が $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると、固溶酸素量が増大し易くなり、比表面積が $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であると、焼結性が低下し、緻密で、熱伝導性及び強度の高い窒化ケイ素焼結体が得難くなる傾向にある。窒化ケイ素粉末の比表面積は、より好ましくは $12 \sim 15 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

【0022】

なお、本発明において比表面積は、窒素ガス吸着によるBET1点法を用いて測定したBET比表面積を意味する。

10

【0023】

更に、本発明の窒化ケイ素粉末の全酸素量は、特に限定されないが1質量%以上であることが好ましい。全酸素量とは、上記した固溶酸素(内部酸素)量と、外部酸素量との合計である。全酸素量がこれら下限値以上であると、例えば、粒子表面の酸化ケイ素などにより焼結が促進されやすくなるという効果が発揮される。また、窒化ケイ素粉末の全酸素量は、10質量%以下であることが好ましい。

【0024】

更にまた、本発明の窒化ケイ素粉末の固溶酸素量は、0.2質量%以下であることが好ましい。固溶酸素量が0.2質量%を超えると、本発明の特徴である焼成条件で焼成して得られる窒化ケイ素焼結体の熱伝導率が低くなる傾向にある。高熱伝導率の窒化ケイ素焼結体を得る観点から、窒化ケイ素粉末の固溶酸素量は、特に0.1質量%以下が好ましい。

20

【0025】

ここで、固溶酸素量とは、窒化ケイ素粉末の粒子内部に固溶された酸素(以下、内部酸素ともいう)のことを意味し、粒子表面に不可避免的に存在する $\text{SiO}_2$ などの酸化物由来の酸素(以下、外部酸素ともいう)は含まない。

【0026】

本発明の窒化ケイ素粉末は、後述のように、窒化ケイ素粉末の粉碎を比較的長時間行うことにより得ることができるが、粉碎によって混入し易い金属不純物の量が可及的に低く抑えたものであることが好ましい。具体的には、鉄、及びアルミニウムの含有量がそれぞれ500ppm以下、好ましくは、100ppm以下、更に好ましくは、50ppm以下、上記金属を含んだ不純物金属の総含有量が1000ppm以下、好ましくは300ppm以下、更に好ましくは、200ppm以下であることが好ましい。

30

【0027】

<窒化ケイ素粉末の製造>

本発明の窒化ケイ素粉末の製造方法は、上述した特性を有する窒化ケイ素粉末を得られる方法であれば特に限定されない。窒化ケイ素粉末の製造方法としては、例えば、シリカ粉末を原料として、炭素粉末存在下において、窒素ガスを流通させて窒化ケイ素を生成させる還元窒化法、シリコン粉末と窒素とを高温で反応させる直接窒化法、ハロゲン化ケイ素とアンモニアとを反応させるイミド分解法などを適用できるが、上述した特性を有する窒化ケイ素粉末を製造しやすい観点から、直接窒化法が好ましく、中でも自己燃焼法を利用する直接窒化法(燃焼合成法)がより好ましい。

40

【0028】

燃焼合成法は、シリコン粉末を原料として使用し、窒素雰囲気下で原料粉末の一部を強制着火し、原料化合物の自己発熱により窒化ケイ素を合成する方法である。燃焼合成法は、公知の方法であり、例えば、特開2000-264608号公報、国際公開第2019/167879号などを参照することができる。

【0029】

上記燃焼合成法において使用する上記原料粉末は、シリコン粉末を少なくとも含み、好ましくはシリコン粉末及び希釈剤を含有する。以下のとおり、原料粉末を調製することに

50

より、本発明の窒化ケイ素粉末を得やすくなる。

原料粉末に含まれるシリコン粉末の平均粒径は、好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

希釈剤としては、窒化ケイ素粉末を使用することが好ましい。該希釈剤として使用する窒化ケイ素粉末の平均粒径は、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ である。

なお、上記シリコン粉末及び窒化ケイ素粉末の平均粒径は、レーザー回折散乱法により測定して得られた粒度分布を示す体積基準の累積曲線における $50\%$ 値である。

原料粉末におけるシリコン粉末の含有量は、好ましくは $50 \sim 95$ 質量%であり、より好ましくは $70 \sim 90$ 質量%である。また、原料粉末における希釈剤の含有量は、好ましくは $5 \sim 50$ 質量%であり、より好ましくは $10 \sim 30$ 質量%である。希釈剤の含有量がこれら下限値以上であると、原料粉末の発熱が低減されて、温度のコントロールが容易になる。希釈剤の含有量がこれら上限値以下であると、反応容器内に充填された原料粉末全般に金属の窒化燃焼熱を容易に伝播させることができる。

#### 【0030】

原料粉末には、シリコン粉末及び必要に応じて用いられる希釈剤以外のその他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、例えば塩化ナトリウム、塩化アンモニウム等の塩化物、酸化カルシウム、酸化イットリウム、酸化マグネシウム等の酸化物などが挙げられる。その他の成分は、原料粉末全量基準で好ましくは $10$ 質量%以下、より好ましくは $5$ 質量%以下、さらに好ましくは $1$ 質量%以下、さらに好ましくは $0$ 質量%である。

#### 【0031】

前記窒化ケイ素粉末の製造方法において、高純度の原料を用いることにより、固溶酸素量を前記範囲に低く抑えることができる。例えば、直接窒化法により窒化ケイ素粉末を製造する場合は、使用する原料として、内部に酸素が固溶する要因が無いシリコン粉末を使用することが好ましく、具体的には、半導体グレードのシリコン由来、例えば、上記シリコンを切断等の加工する際に発生する切削粉を代表とするシリコン粉末を使用することが好ましい。上記半導体グレードのシリコンは、ベルジャー式反応容器内で、高純度のトリクロロシランと水素とを反応させる、いわゆる「ジーマンス法」により得られる多結晶シリコンが代表的である。

#### 【0032】

燃焼合成法において、上述した原料粉末は、反応容器（セッター）に充填される。反応容器は、セラミックス製、黒鉛製などの耐熱性の反応容器であることが好ましい。本発明の窒化ケイ素粉末を得やすくする観点から、反応容器内の原料粉末層の嵩密度は、好ましくは $0.1 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ の範囲、より好ましくは $0.3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ の範囲に設定することが好ましい。

#### 【0033】

本発明の窒化ケイ素粉末の製造方法において、前記結晶歪みの調整方法は特に制限されるものではなく、また、前記燃焼合成法を採用することによりある程度大きい結晶歪みを有する型窒化ケイ素粉末が得られるが、更に特定の粉砕を比較的長時間行うことにより、結晶歪みを前記範囲まで大きくすることが可能である。上記粉砕方法としては、振動ボールミルのようにシェアが掛かり易い粉砕機を用いて、前記結晶歪となるまで粉砕する方法が挙げられる。

#### 【0034】

例えば、振動ボールミルによる粉砕の具体的な条件を挙げれば、直径 $10 \sim 20 \text{ mm}$ のボールを見掛け充填率で $70 \sim 95\%$ 、好ましくは、 $75 \sim 90\%$ となるように充填し、窒化ケイ素粉末を、ボールを充填後の空隙の $50 \sim 100\%$ 、好ましくは、 $60 \sim 80\%$ 充填し、振動幅 $4 \sim 16 \text{ mm}$ 、好ましくは、 $5 \sim 13 \text{ mm}$ 、振動数 $600 \sim 2000$ 回/分、好ましくは、 $1000 \sim 1500$ 回/分、重力加速度倍率 $4 \sim 10 \text{ G}$ 、好ましくは、 $4 \sim 7 \text{ G}$ の条件とすることが好ましい。上記条件において、粉砕を $5 \sim 20$ 時間、好ましくは、 $10 \sim 15$ 時間行うことが好ましい。また、粉砕中の温度は、 $50 \sim 120$  とな

10

20

30

40

50

るように調整することが更に好ましい。

【0035】

更に、前記ボールとして、硬度が型窒化ケイ素とほぼ等しい材質のもの、具体的には、窒化ケイ素焼結体よりなるボールを使用することにより、粉碎を長時間行った場合の微粉の発生を適度に抑制しながら結晶歪みを調整することができ好ましい。また、共材の使用により、粉碎して得られる窒化ケイ素粉末のボールからの汚染を効果的に防止することも可能となる。

【0036】

尚、粉碎においては、エタノール等の粉碎助剤を必要に応じて使用することができる。また、粉碎により生成した微粉は、前記粒度分布に調整するため、一部をカットすることも必要に応じて実施することができる。

10

【0037】

[窒化ケイ素焼結体の製造方法]

本発明は、前記窒化ケイ素粉末の成形体を窒素雰囲気下で焼成することを特徴とする窒化ケイ素焼結体の製造方法をも提供する。上記焼結体の形状は特に制限されないが、基板が代表的であり、かかる窒化ケイ素焼結基板の代表的な製造方法を例示すれば、前記した本発明の窒化ケイ素粉末と焼結助剤とを含有し、アルミニウム元素の総含有量が800 ppm以下に調整されたグリーンシートを、不活性ガス雰囲気及び0.1MPa・G以上0.5MPa・G未満の圧力下、1200～1800の温度に加熱して窒化ケイ素を焼結する方法が挙げられる。

20

【0038】

上記方法においては、窒化ケイ素粉末の化率が高いにも拘わらず、特定の結晶歪みを有する本発明の窒化ケイ素粉を使用することにより、低温且つ低定圧で緻密な焼結を行うことを可能とし、高い熱伝導性及び強度を有する窒化ケイ素焼結基板を得ることができる。

【0039】

前記窒化ケイ素焼結基板の製造方法において、焼結助剤は、公知のものが特に制限なく使用されるが、特に、酸素を持たない化合物を含む焼結助剤を含有することが好ましい。このような焼結助剤を用いることにより、得られる窒化ケイ素焼結体の熱伝導率の低下を防止することができる。

【0040】

上記酸素を持たない化合物としては、希土類元素又はマグネシウム元素を含む炭窒化物系の化合物（以下、特定の炭窒化物系の化合物ともいう）が好ましい。このような、特定の炭窒化物系の化合物を用いることで、より効果的に熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得やすくなる。この理由は定かではないが、上記特定の炭窒化物系の化合物が、窒化ケイ素粉末に含まれる酸素を吸着するゲッター剤として機能し、結果として熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体得られるものと推定される。

30

【0041】

希土類元素を含む炭窒化物系の化合物において、希土類元素としては、Y（イットリウム）、La（ランタン）、Sm（サマリウム）、Ce（セリウム）などが好ましい。希土類元素を含む炭窒化物系の化合物としては、例えば、 $Y_2Si_4N_6C$ 、 $Yb_2Si_4N_6C$ 、 $Ce_2Si_4N_6C$ 、などが挙げられ、これらの中でも、熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得やすくする観点から、 $Y_2Si_4N_6C$ 、 $Yb_2Si_4N_6C$ が好ましい。マグネシウム元素を含む炭窒化物系の化合物としては、例えば $MgSiN_2$ 、 $MgSi_4N_6C$ などが挙げられる。また、これら特定の炭窒化物系の化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0042】

また、焼結助剤は、上記酸素を持たない化合物に加えて、さらに金属酸化物を含むことができる。焼結助剤が、金属酸化物を含有することで、窒化ケイ素粉末の焼結が進行しやすくなり、より緻密で強度が高い焼結体を得やすくなる。

【0043】

50

金属酸化物としては、例えば、イットリア ( $Y_2O_3$ )、マグネシア ( $MgO$ )、セリア ( $CeO$ ) などが挙げられる。これらの中でも、イットリアが好ましい。金属酸化物は 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0044】

焼結助剤に含まれる、前記特定の炭窒化物系の化合物を代表とする酸素を持たない化合物と金属酸化物との質量比 (酸素を持たない化合物 / 金属酸化物) は、好ましくは 0.2 ~ 4 であり、より好ましくは 0.6 ~ 2 である。このような範囲であると、より緻密で、熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得易くなる。

【0045】

また、前記グリーンシートにおける焼結助剤の含有量は、窒化ケイ素粉末 100 質量部に対して、好ましくは 3 ~ 20 質量部であり、より好ましくは 7 ~ 10 質量部である。

【0046】

更に、前記グリーンシートは、バインダーを使用して成形することができる。この場合、グリーンシートは後述する成形用組成物をシート状に成形し、これを必要に応じて乾燥し、公知の条件にて脱脂を行うことによりバインダーを除去して焼成に供される。

【0047】

バインダーとしては、特に限定されないが、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メチルセルロース、アルギン酸、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、アクリル樹脂などが挙げられる。

【0048】

グリーンシートの製造に使用するバインダーの含有量は、窒化ケイ素粉末 100 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 30 質量部であり、成形方法に応じて適宜その割合を決定すればよい。

【0049】

前記グリーンシートのアルミニウム元素の総含有量 (質量) は 800 ppm 以下であることが好ましい。すなわち、本発明において使用するグリーンシートは、アルミニウム元素の量が非常に少ないものであり、これにより得られる窒化ケイ素焼結体のアルミニウム元素の含有量をかかえる範囲に低く抑えることができ、高い熱伝導率を発揮することが可能となる。グリーンシートのアルミニウム元素の総含有量は、好ましくは 700 ppm 以下であり、より好ましくは 600 ppm 以下である。

【0050】

本発明において使用するグリーンシートの製造方法は特に限定されず、例えば、窒化ケイ素粉末、及び焼結助剤を少なくとも含有する成形用組成物を、公知の成形手段によって成形する方法が挙げられる。公知の成形手段としては、例えば、プレス成形法、押し出し成形法、射出成形法、ドクターブレード法などが挙げられるが、特に、ドクターブレード法が好適である。

【0051】

また、成形用組成物には、取り扱い易さや、成形のし易さなどの観点から、溶剤を含有させてもよい。溶剤としては、特に限定されず、アルコール類、炭化水素類などの有機溶剤、水などを挙げることができるが、本発明においては、水を用いることが好ましい。すなわち、窒化ケイ素粉末、焼結助剤、及び水を含む成形用組成物を成形して、グリーンシートを得ることが好ましい。溶剤として水を用いる場合は、有機溶剤を用いる場合と比較して、環境負荷が低減され好ましい。

【0052】

前記窒化ケイ素焼結体の製造方法においては、上記したグリーンシートを必要に応じて脱脂後、一定の条件下で焼成し、窒化ケイ素を焼結させる。上記焼成においてグリーンシートには予め窒化ホウ素粉末よりなる離型材を塗布するのが一般的である。

【0053】

上記焼成は、不活性ガス雰囲気下において行う。不活性ガス雰囲気下とは、例えば、窒素雰囲気下、又はアルゴン雰囲気下などを意味する。また、焼成は上記不活性ガス雰囲気

10

20

30

40

50

下において、0 MPa・G以上0.1 MPa・G未満の圧力下で行うことが好ましい。また、圧力は、好ましくは0 MPa・G以上0.05 MPa・G以下であることが好ましい。ここで、圧力単位のMPa・Gの末尾のGはゲージ圧力を意味する。

#### 【0054】

かかる焼成条件においては高圧を必要としないため、マッフル炉、管状炉などのバッチ炉で行うこともできるし、プッシャー炉などの連続炉で行うことも可能である。

#### 【0055】

グリーンシートは、1500～1800の温度に加熱して焼成させる。温度が1500未満であると窒化ケイ素の焼結が進行し難くなり、1800を超えると窒化ケイ素が分解しやすくなる。このような観点から、焼成させる際の加熱温度は、1600～1800が好ましい。また、焼成時間は、特に限定されないが、3～20時間程度とすることが好ましい。

10

#### 【0056】

尚、前記グリーンシートの形成にバインダーを使用する場合、バインダーなどの有機成分の除去は、脱脂工程を設けて行うことが好ましい。上記脱脂条件は、特に限定されないが、例えば、グリーンシートを空气中又は窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で450～650に加熱することにより行えばよい。

#### 【0057】

尚、窒化ケイ素焼結基板は、焼成後、必要に応じてプラスト処理を行い付着する窒化ホウ素粉末よりなる離型材等の付着物を除去して製品とされる。

20

#### 【実施例】

#### 【0058】

以下、本発明をさらに具体的に説明するため実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例において、各種物性の測定は以下の方法によって行ったものである。

#### 【0059】

##### (1) 窒化ケイ素粉末の 化率

窒化ケイ素粉末の 化率は、CuK 線を用いた粉末X線回折(XRD)測定により求めた。具体的には、C. P. Gazzara and D. R. Messier: Ceram. Bull., 56(1977), 777-780に記載された方法により、窒化ケイ素粉末の 相と 相の重量割合を算出し、 化率を求めた。

30

#### 【0060】

##### (2) 窒化ケイ素粉末の結晶歪み

CuK 線を用いた粉末X線回折(XRD)により次の手順で算定した。2θが15～80°の範囲を0.02°のステップでX線検出器を走査して得られた試料粉末のX線回折パターンより、 相の(101)、(110)、(200)、(201)および(210)面の各々の積分幅を算出し、前記積分幅を下記の式2のWilliamson-Hall式に代入。下記の式2における「2sinθ/λ」をX軸、「cosθ/λ」をY軸としてプロットし、最小二乗法により得られた直線の傾きより結晶歪み(Δd/d)を算定した。

40

$$\cos \theta / \lambda = \Delta d / d \times (2 \sin \theta / \lambda) + (1 / D_c) \quad (2)$$

(Δd/d) : 積分幅 (rad)、θ : ブラッグ角度 (rad)、Δd/d : 結晶歪み、λ : X線波長、D<sub>c</sub> : 結晶径 (nm)

#### 【0061】

##### (3) 窒化ケイ素粉末の粒子径

###### (i) 試料の前処理

試料の窒化ケイ素粉末の前処理として、窒化ケイ素粉末を空气中で約500の温度で2時間焼成処理を行った。上記焼成処理は、粒子径測定において、窒化ケイ素粉末の表面酸素量が少ないか、粉碎時の粉碎助剤等によって粒子表面が疎水性物質で覆われ、粒子そのものが疎水性を呈している場合があり、このような場合、水への分散が不十分となって

50

再現性のある粒子径測定が困難となることがある。そのため、試料の窒化ケイ素粉末を空气中で200～500程度の温度で数時間焼成処理することによって窒化ケイ素粉末に親水性を付与し、水溶媒に分散しやすくなって再現性の高い粒子径測定が可能となる。この際、空气中で焼成しても測定される粒子径にはほとんど影響がないことを確認している。

#### (ii) 粒子径の測定

最大100mLの標線を持つビーカー（内径60mm、高さ70mm）に、45mLの水と濃度5質量%のピロリン酸ナトリウム5mLを入れてよく攪拌した後、耳かき一杯程度の試料の窒化ケイ素粉末を投入し、超音波ホモナイザー（（株）日本精機製作所製US-300E、チップ径26mm）によってAMPLITUDE（振幅）50%（約2アンペア）で2分間、窒化ケイ素粉末を分散させた。上記チップは、その先端がビーカーの20mLの標線の位置まで挿入して分散を行った。次いで、得られた窒化ケイ素粉末の分散液について、レーザー回折・散乱法粒度分布測定装置（マイクロトラック・ベル（株）製マイクロトラックMT3300EXII）を用いて粒度分布を測定した。測定条件は、溶媒は水（屈折率1.33）を選択し、粒子特性は屈折率2.01、粒子透過性は透過、粒子形状は非球形を選択した。上記の粒子径分布測定で測定された体積基準の粒子径分布の累積曲線が50%になる粒子径をD50、90%になる粒子径をD90とした。

#### 【0062】

#### (4) 窒化ケイ素粉末の比表面積

窒化ケイ素粉末の比表面積は、（株）マウンテック製のBET法比表面積測定装置（MacSorB HM model-1201）を用いて、窒素ガス吸着によるBET1点法を用いて測定した。

#### 【0063】

尚、上述した比表面積測定を行う前に、測定する窒化ケイ素粉末は事前に空气中で600、30分熱処理を行い、粉末表面に吸着している有機物を除去した。

#### 【0064】

#### (5) 窒化ケイ素粉末の全酸素量、固溶酸素量

窒化ケイ素粉末の固溶酸素量は、不活性ガス融解-赤外線吸収法により測定した。測定は、酸素・窒素分析装置（HORIBA社製「EMGA-920」）により行った。

#### 【0065】

試料として各実施例、比較例で使用した窒化ケイ素粉末25mgをスズカプセルに封入（スズカプセルはLECO製のTin Capsuleを使用）しグラファイト坩堝に導入し、5.5kWで20秒間加熱し、吸着ガスの脱ガスを行った後、0.8kWで10秒、0.8kWから4kWまで350秒かけて昇温しその間に発生した二酸化炭素の量を測定し、酸素含有量に換算した。350秒の昇温中、初期に発生する酸素が、窒化ケイ素粒子の表面に存在する酸化物由来の酸素（外部酸素）であり、遅れて発生する酸素が窒化ケイ素の結晶に固溶する固溶酸素（内部酸素）に相当することから、予め測定したバックグラウンドを差し引いたこれら2つの測定ピークの谷に相当する部分から垂線を引き、2つのピークを分離した。それぞれのピーク面積を比例配分することより、固溶酸素（内部酸素）量と、外部酸素量とを算出した。

#### 【0066】

#### (6) 窒化ケイ素粉末中、成形体中の不純物金属量

窒化ケイ素粉末中、成形体中の鉄、アルミニウム元素及びその他の不純物金属量は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製「iCAP 6500 DUO」）を用いて測定した。

#### 【0067】

#### (7) 窒化ケイ素焼結基板の細孔の積算容積

試料として、2×2×(0.04)cmの大きさのものを窒化ケイ素焼結基板より任意に20枚切り出し、各試料について、側面からの圧入の影響を無くするため、試料の側面を平面の周縁が0.1mm没するように、細孔に浸入しない高粘度樹脂（エポキシ樹脂）

10

20

30

40

50

にディップして側面を封止した。このようにして得られた試料について、水銀ポロシメーター（Micromeritics社製、商品名：オートポアIV9520）により細孔径分布曲線を得、これより、所定の範囲の積算容積を求め、試料の平均値として示した。

【0068】

(8) 成形体の密度

自動比重計（新光電子（株）製：DMA-220H型）を使用してそれぞれの成形体について密度を測定し、15ピースの平均値を成形体の密度とした。

【0069】

(9) 窒化ケイ素焼結基板の熱伝導率

試料の窒化ケイ素焼結体の熱伝導率は、NETZCH製LFA467を用いたフラッシュ法により測定した。熱伝導率は、熱拡散率と焼結体密度と焼結体比熱の掛け算によって求められる。尚、窒化ケイ素焼結体の比熱は0.68(J/g・K)の値を採用した。焼結体密度は、自動比重計（新光電子（株）製：DMA-220H型）を用いて測定した。

【0070】

上記熱伝導率の測定は、窒化ケイ素焼結体の表面をブラスト処理した後、表面にAuコート及びカーボンコートをした後に行った。

【0071】

(10) 3点曲げ強度

ISO DIS 23242:2019に準拠して、窒化ケイ素焼結基板の3点曲げ強度を測定した。

【0072】

<実施例1> (窒化ケイ素粉末A)

シリコン粉末（半導体グレード、平均粒径5 $\mu$ m）と、希釈剤である窒化ケイ素粉末（平均粒径1.5 $\mu$ m）とを混合し、原料粉末（Si:80質量%、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:20質量%）を得た。該原料粉末を反応容器に充填し、原料粉末層を形成させた。次いで、該反応容器を着火装置とガスの給排機構を有する耐圧性の密閉式反応器内に設置し、反応器内を減圧して脱気後、窒素ガスを供給して窒素置換した。その後、窒素ガスを除々に供給し、0.7MPaまで上昇せしめた。所定の圧力に達した時点（着火時）での原料粉末の嵩密度は0.5g/cm<sup>3</sup>であった。

その後、反応器内の原料粉末の端部に着火し、燃焼合成反応を行い、窒化ケイ素よりなる塊状生成物を得た。得られた塊状生成物をお互いに擦り合わせることで解砕した後、振動ボールミルに適量を投入して12時間粉碎を行った。上記振動ボールミルによる粉碎は、直径15mmの窒化ケイ素焼結体よりなるボールを見掛け充填率85%充填し、窒化ケイ素粗粉を空隙に対して70%となるように充填し、振動幅8mm、振動数1200回/分、重力加速度倍率5.6Gとし、また、粉碎中の温度は、約100 $^{\circ}$ Cとなるように調整した。

【0073】

尚、重力加速度倍率は、振動数と振幅の遠心効果の相関関係により算出した値である。また、上記粉碎機は、重金属汚染防止対策として容器内部はウレタンライニングを施した。また微粉碎開始直前に粉碎助剤としてエタノールを1質量%添加して行った。

このようにして得られた窒化ケイ素粉末Aの測定結果を表1に示した。

【0074】

更に、上記得られた窒化ケイ素粉末Aを使用して、以下の方法により窒化ケイ素焼結基板を製造した。

窒化ケイ素粉末Aを100質量部、焼結助剤として、後述の方法により製造した、Y<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>6</sub>C<sub>2</sub>質量部、MgSi<sub>4</sub>N<sub>6</sub>C<sub>4</sub>質量部、及びイットリア3質量部を秤量し、水を分散媒として樹脂ポットと窒化ケイ素ボールを用いたボールミルにより、24時間混合を行った。なお、水はスラリーの濃度が60wt%となるように予め秤量し、樹脂ポット内に投入した。粉碎混合後、ポリビニルアルコール樹脂を22質量部添加し、さらに12時間混合を行いスラリー状の成形用組成物を得た。次いで、該成形用組成物を、真空

10

20

30

40

50

脱泡機を用いて粘度調整して塗工用スラリーを作製した。その後、この粘度調整した成形用組成物をドクターブレード法によりシート成形を行い、幅75cm、厚さ0.35mmのシート成形体を得た。

【0075】

上記の通り得られたシート成形体を、乾燥空气中550の温度で脱脂処理し、脱脂された成形体を得た。その後、該脱脂後の成形体を焼成容器に入れて、窒素雰囲気及び0.02MPa・Gの圧力下において、1780で9時間焼成を行い、窒化ケイ素焼結体を得た。得られた窒化ケイ素焼結基板の物性を表2に示した。

【0076】

<焼結助剤の製造方法>

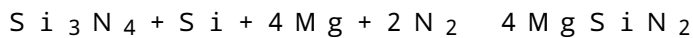
・ $Y_2Si_4N_6C$ 粉末： イットリア（信越化学工業株式会社製）、前記方法にて得られた窒化ケイ素粉末および炭素粉末（三菱化学製）を、下記反応式を用い加熱合成を行い作製した。



【0077】

・ $MgSiN_2$ 粉末： マグネシウム粉末（山石金属株式会社）、前記方法にて得られた窒化ケイ素粉末および金属ケイ素粉末（自社保有）を、下記反応式を用い加熱合成を行い作製した。

【0078】



【0079】

・イットリア（ $Y_2O_3$ ）粉末： 信越化学工業株式会社製

【0080】

<実施例2>（窒化ケイ素粉末B）

結晶歪みの相違による焼結性の違いを確認するために、後述の比較例1で得られる窒化ケイ素粉末Cに粒度分布を極力合わせるよう、窒化ケイ素粉末Aの製造方法において、振動ボールミルによる粉碎後の粉末について、微粉の一部をカットした窒化ケイ素粉末を製造した。

【0081】

このようにして得られた窒化ケイ素粉末Bの測定結果を表1に示した。

【0082】

更に、上記得られた窒化ケイ素粉末Bを使用して、実施例1と同様な方法により窒化ケイ素焼結基板を製造した。得られた窒化ケイ素焼結基板の物性を表2に示した。

【0083】

尚、前記得られた窒化ケイ素粉末、窒化ケイ素焼結体のTh（トリウム）、U（ウラン）の存在量を前記方法で測定した結果、定量下限（0.5ppbw）以下であった。

【0084】

<比較例1>（窒化ケイ素粉末C）

窒化ケイ素粉末Aの製造方法において、粉碎時間を4時間とした以外は同様にして窒化ケイ素粉末を製造した。

【0085】

このようにして得られた窒化ケイ素粉末Cの測定結果を表1に示した。

【0086】

更に、上記得られた窒化ケイ素粉末Cを使用して、実施例1と同様な方法により窒化ケイ素焼結基板を製造した。得られた窒化ケイ素焼結基板の物性を表2に示した。

【0087】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

	窒化ケイ素粉末A	窒化ケイ素粉末B	窒化ケイ素粉末C
$\beta$ 化率(%)	99.2	99.2	99.2
結晶歪み	$5.7 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-4}$
比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	13.2	8.9	8.2
D50( $\mu\text{m}$ )	1.1	1.3	1.4
D90( $\mu\text{m}$ )	2.4	2.5	2.6
全酸素量(質量%)	1.55	1.52	1.50
固溶酸素量(質量%)	0.1	0.1	0.1
鉄含有量(ppm)	14	12	11
アルミニウム含有量(ppm)	23	23	23
不純物金属総含有量(ppm)	57	57	56

【 0 0 8 8 】

【表 2】

表2

		実施例1	実施例2	比較例1	
グリーンシート	窒化ケイ素粉末 (質量部)	A	100	—	
		B	—	100	
		C	—	—	100
	焼結助剤 (質量部)	$\text{MgSiN}_2$	4	4	4
		$\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$	2	2	2
		$\text{Y}_2\text{O}_3$	3	3	3
焼成条件	圧力(MPa $\cdot$ G)	0.02	0.02	0.02	
	温度( $^{\circ}\text{C}$ )	1780	1780	1780	
焼結基板	物性	相対密度(%)	>99%	>99%	98%
		1~10 $\mu\text{m}$ の細孔積算容積 ( $\text{ml}/\text{cm}^2$ )	$2.0 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-5}$
		1~100 $\mu\text{m}$ の細孔積算容積 ( $\text{ml}/\text{cm}^2$ )	$4.0 \times 10^{-4}$	$4.1 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-4}$
		アルミニウム元素濃度(ppm)	200	190	200
		熱伝導率(W/mK)	90	90	85
		3点曲げ強度(MPa)	720	715	680

10

20

30

40

50

**【要約】**

本発明は、化率が80%以上であり、結晶歪が $1.0 \times 10^{-3}$ 以上であることを特徴とする窒化ケイ素粉末である。

本発明によれば、1800程度低温においても焼結性が高い窒化ケイ素粉末を提供することができる。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2022/034810(WO, A1)  
特開2020-023406(JP, A)  
特開平06-048838(JP, A)  
特開2021-113138(JP, A)  
国際公開第2022/004755(WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C01B 21/068  
C04B 35/584